

Г. С. Хрипунов, А. В. Пирогов, В. А. Новиков, А. Л. Хрипунова

## SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

## ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

PACS number(s): 73.20.Hb, 73.25.+i  
УДК 621.315.592

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*Г. С. Хрипунов, А. В. Пирогов, В. А. Новиков, А. Л. Хрипунова*

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
НТУ «ХПИ» Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21  
khrp@ukr.net

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*Г. С. Хрипунов, А. В. Пирогов, В. А. Новиков, А. Л. Хрипунова*

**Аннотация.** Для создания промышленных технологий изготовления газовых датчиков и фронтальных электродов пленочных солнечных элементов исследовано влияние мощности магнетронного распыления и концентрации кислорода в рабочем газе на воспроизводимость электрической проводимости пленок диоксида олова. Экспериментально показано, что для повышения воспроизводимости электрических свойств необходимо снизить электрическую мощность до 10 Вт и повысить концентрацию кислорода до 50%.

**Ключевые слова:** диоксид олова, пленки, магнетронное распыление, электропроводность

### ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВІДТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК $\text{SnO}_2$ , ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

*Г. С. Хрипунов, О. В. Пирогов, В. О. Новіков, А. Л. Хрипунова*

**Анотація.** Для створення промислових технологій виготовлення газових датчиків та фронтальних електродів плівкових сонячних елементів досліджено вплив потужності

© Г. С. Хрипунов, А. В. Пирогов, В. А. Новиков, А. Л. Хрипунова, 2014

магнетронного розпилення та концентрацію кисню в робочому газі на відтворення електричної провідності плівок діоксиду олова. Експериментально показано, що для підвищення відтворюваності електричних властивостей необхідно знизити електричну потужність до 10 Вт и підвищити концентрацію кисню до 50%.

**Ключові слова:** діоксид олова, плівки, магнетронне розпилення, електропровідність

## INFLUENCE OF THE THERMALLY ACTIVATED STRUCTURAL CONVERTING IN THE TIN DIOXIDE THIN FILM ON THEIR ELECTRIC PROPERTIES

*G. S. Khrypunov, A. B. Pirogov, B. A. Novikov, A. L. Khrypunova*

**Abstract.** To create industrial technology for preparation gas sensors and front electrode film solar cells effect of the magnetron power sputtering and oxygen concentrations in the working gas on the electrical conductivity  $\text{SnO}_2$  thin films was investigated. It is experimentally shown that to increase the reproducibility of the electrical properties is necessary to reduce the electrical power up to 10 W and increase the oxygen concentration to 50%.

**Keywords:** tin dioxide, films, magnetron sputtering, electric conductivity

## ВВЕДЕНИЕ

Слои нелегированного оксида олова, наряду с окислами других металлов, применяются в конструкции современных пленочных солнечных элементов на основе  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  в качестве диэлектрической прослойки между слоем прозрачного и проводящего фронтального электрода и слоем сульфида кадмия [1-4]. Такая прослойка обеспечивает возможность уменьшения толщины слоя сульфида кадмия для увеличения плотности потока фотонов поступающих в базовый слой теллурида кадмия, без шунтирования СЭ из-за контакта пленок  $\text{CdTe}$  с фронтальным электродом. Толщина слоев оксида олова обычно составляет от 50 нм до 100 нм. Такие наноразмерные слои  $\text{SnO}_2$  должны иметь высокий коэффициент пропускания в видимой области и низкую удельную электропроводность.

Более толстые слои оксида олова с толщиной порядка 300 нм используются в конструкции газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа, в которых детектирование содержания газа осуществляется по изменению величины поверхностного электросопротивления [5-7]. Для достижения высокой газочувствительности слои оксида олова также должны иметь низкую исходную электропроводность [8, 9].

Получение пленок оксида олова методом магнетронного распыления является одним из наиболее перспективных вакуумных технологий микроэлектроники, поскольку этот метод хорошо согласуется с другими технологическими операциями современной микроэлектроники [10].

Поэтому актуальной задачей при создании промышленной технологии получения нелегированных пленок оксида олова методом магнетронного распыления для солнечных элементов и газовых датчиков является исследование влияния основных технологических параметров - электрической мощности магнетрона и состава газовой смеси, на воспроизводимость электрических свойств пленок  $\text{SO}_2$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение пленок диоксида олова осуществлялось методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакуумной установки промышленного типа УВН-74. Газовая смесь готовилась заранее путем смешивания в определенных пропорциях аргона и кислорода в эластичной емкости из полиэтилена и подавалась в рабочий объем с помощью системы напуска СНА-2. Давление в рабочем объеме регулировалось скоростью подачи газовой

смеси через натекаТЕЛЬ СНА-2 и поддерживалось в ручном режиме.

Источником распыляемого материала служила мишень, представляющая собой диск диаметром 10 см, спрессованный при высокой температуре из порошка диоксида олова чистотой 99,99 вес.%. Мишень располагалась на поверхности водоохлаждаемого магнетрона. В нижней части анода магнетрона находился ввод для трубки, по которой осуществлялась подача газовой смеси аргона и кислорода в распылительную систему. Конструкция нагревателя позволяла равномерно по площади разогревать подложки, в качестве которых использовались пластинки ситалла, до температуры до 500°C, и с помощью автоматической системы регулирования поддерживать их температуру с точностью  $\pm 20^\circ\text{C}$ . Для измерения электрической проводимости осажденных пленок оксида олова перед установкой на подложках создавалась пара контактных площадок с размерами 1x20мм. При этом расстояние между площадками 0.5мм осуществлялось путем нанесения методом вакуумного термического испарения пленки золота. Электрическое соединение измерительного прибора с осажденными на подложку золотыми площадками осуществлялся с помощью платиновых прижимных контактов. Расстояние от подложки до мишени, которое составляло 35мм, обеспечивало неоднородность толщины пленки менее 5%.

Предварительные исследования вольтамперной характеристики (в интервале 3-30В) пленочных образцов диоксида олова с нанесенными на них золотыми, никелевыми и алюминиевыми пленочными контактами показали линейную зависимость во всем интервале напряжений. Учитывая этот факт, а также технологические трудности, связанные с реализацией четырехзондового метода применительно к газочувствительным образцам, определение поверхностной электрической проводимости проводилось двухзондовым методом, по формуле:

$$G = (I \times a) / (U \times b), \quad (1)$$

где  $I$  – протекающий через образец ток,  $U$  – напряжение на контактах (во всех экспериментах  $U=10\text{В}$ ),  $a$  – расстояние между контактными площадками,  $b$  – длина контактных площадок.

Для выявления структурны пленок оксида олова проводилась автоматическая запись рентгеновского дифракционного спектра при непрерывном  $2\theta$ -сканировании в интервале углов  $2\theta=20\div 120^\circ$  с фокусировкой по Бреггу – Брентано в излучении медного анода.

Исследование преимущественной ориентации пленок осуществлялось путем аналитической обработки дифракционных максимумов, полученных при фокусировке по Бреггу – Брентано, по величине текстурного коэффициента  $C_i$ :

$$C_i = (I_i / I_{oi} \cdot N) / \left( \sum_{i=1}^N I_i / I_{oi} \right), \quad (2)$$

где  $I_i$  – интенсивность обнаруженного  $i$ -пика;  $I_{oi}$  – интенсивность  $i$  пика, согласно таблице ASTM;  $N$  – число дифракционных максимумов, обнаруженных при анализе (отражения, соответствующие кратным индексам, не учитываются). Для сопоставления образцов по степени преимущественной ориентации рассчитывался параметр  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{N^{-1} \cdot \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}. \quad (3)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

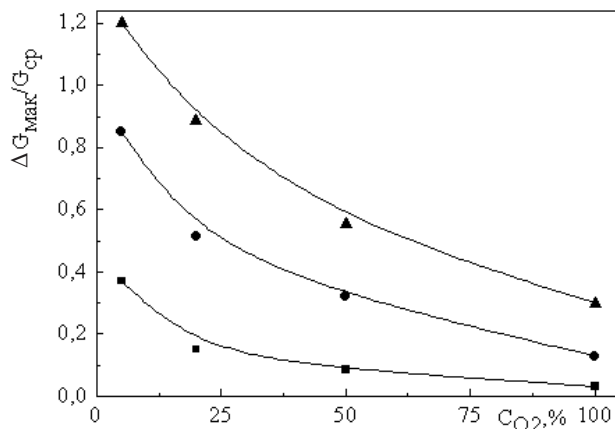
Для выяснения характера влияния концентрации кислорода ( $C_{O_2}$ ) в распыляющем газе и электрической мощности магнетрона ( $P_m$ ) на воспроизводимость электрических свойств получаемых пленок оксида олова, нами по окончании процесса конденсации, непосредственно в вакуумной камере после их охлаждения до комнатной температуры проводилось измерение электропроводности  $G$  образцов. В качестве критерия невоспроизводимости мы использовали отношение максимального разброса  $\Delta G_{\text{макс}}$  к среднему арифметическому  $G_{\text{ср}}$  электропроводности ( $\Delta G_{\text{макс}} / G_{\text{ср}}$ ) для серии образцов, из 10 штук полученных в одинаковых условиях.

Были проведены измерения влияния изменения кислорода в составе распыляющего газа во всем диапазоне концентраций концентрации при трех мощностях магнетрона ( $P_m$ ) 5 Вт, 10 Вт и 30 Вт. При этом температура осаждения была неизменной и составляла 250°C.

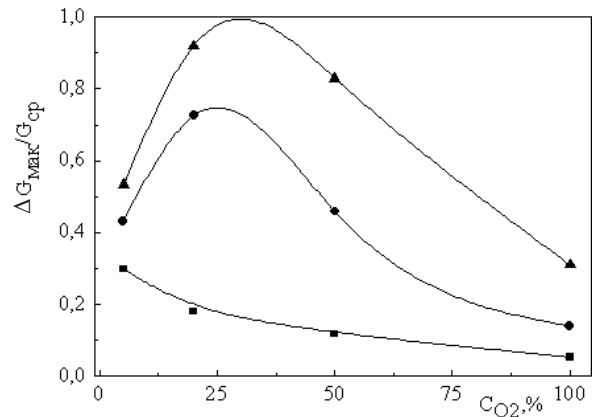
Общее остаточное давление в камере также не изменялось и составляло 2Па. Толщина слоев оксида олова соответствовала конструктивно-технологическим особенностям пленочных солнечных элементов и газовых датчиков и составляла 50нм и 300нм, соответственно.

Было экспериментально установлено, что воспроизводимость электрических свойств пленок олова, оцененная по критерию ( $\Delta G_{\max}/G_{\text{ср}}$ ), монотонно улучшается с ростом концентрации кислорода в атмосфере распыляющего газа для образцов с толщиной 300 нм (рис.1, а) при всех исследованных мощностях магнетрона. При этом с ростом мощности магнетрона от 5 Вт до 30 Вт воспроизводимость ухудшается.

Для пленок оксида олова толщиной 50 нм монотонный рост воспроизводимости с ростом  $C_{O_2}$  наблюдается только для образцов, полученных при мощности магнетрона 5 Вт (рис.1,б). Для пленок толщиной 50нм, полученных при мощности магнетрона 20Вт и 30Вт зависимость воспроизводимости величины удельной электропроводности слоев от концентрации кислорода имеет экстремальный характер. Максимум на зависимости  $\Delta G_{\max}/G_{\text{ср}}$  от  $C_{O_2}$  наблюдается при концентрации кислорода в составе газовой смеси на уровне 30%. Необходимо отметить, что для пленок оксида олова толщиной 50 нм, как и для пленок толщиной 300 нм, при фиксированной концентрации кислорода в составе газовой смеси с ростом мощности магнетрона воспроизводимость уменьшается.



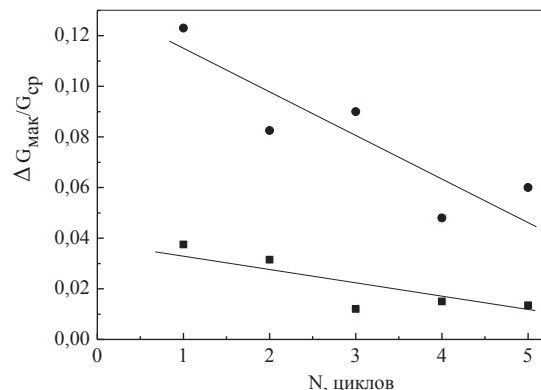
а)



б)

**Рисунок. 1. Зависимость воспроизводимости поверхностной электрической проводимости от концентрации кислорода в распыляющем газе при мощности магнетрона 5 Вт (■), 10 Вт (●) и 30Вт (▲) для пленочных образцов  $\text{SnO}_2$  толщиной  $h=300\text{нм}$  (а) и  $h=50\text{нм}$  (б).**

Было установлено, что при конденсации в однопипных условиях воспроизводимость электропроводности пленок толщиной 300 нм увеличивается с увеличением количества циклов магнетронного распыления вне зависимости от концентрации кислорода в газовой смеси (рис. 2). В то же время было обнаружено, что даже разовое увеличение мощности магнетрона приводит к резкому снижению воспроизводимости электропроводности пленок оксида олова, которые осаждаются в последующих технологических циклах.



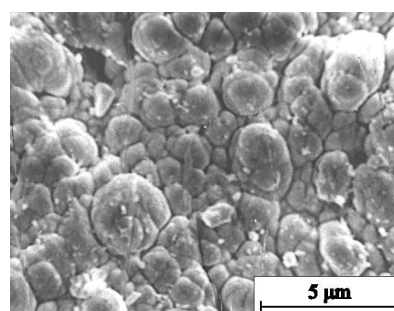
**Рисунок 2. Зависимость воспроизводимости электрической проводимости пленочных образцов  $\text{SnO}_2$  толщиной 300 нм от количества технологических циклов распыления мишени (N) при  $P_m=5\text{Вт}$ ,  $C_{O_2}=20\%$  (●) и при  $P_m=5\text{Вт}$ ,  $C_{O_2}=50\%$  (■).**

Для идентификации физических механизмов, обуславливающих наблюдаемые закономерности были проведены рентгеноструктурные исследования поверхности двух мишеней из спрессованного порошка  $\text{SnO}_2$ , идентичных в исходном состоянии, но распылявшихся длительное время в различных режимах. Мишень  $T_1$  подвергалась распылению при мощностях, не превышающих 5Вт, мишень  $T_2$  эксплуатировалась при мощности магнетрона 30 Вт. В обоих случаях исследовалась зона распыления, которая подвергается распылению в наибольшей степени. Методом рентгенодифрактометрии было установлено, что мишень представляло собой тетрагональную фазу диоксида олова (JCPDS21-1250). Путем аналитической обработки дифракционных максимумов мишеней  $T_1$  и  $T_2$  были определены текстурные коэффициенты различных кристаллографических плоскостей  $C_i$  (табл. 1) и рассчитана степень преимущественной ориентации  $\sigma$ . Анализ величин текстурных коэффициентов (см., таблицу 1) показывает, что обе мишени имеют преимущественную ориентацию в направлении  $[002]$ . Сопоставление мишеней по степени преимущественно ориентации показывает, что при увеличении мощности магнетрона  $\sigma$  уменьшается от 0,93 до 0,91.

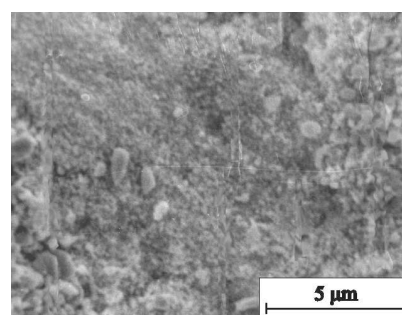
Таблица 1  
Степень преимущественной ориентации  
мишеней  $T_1$  и  $T_2$

Табличные значения		Экспериментальные данные			
		образец $T_1$		образец $T_2$	
hkl	$I_p, \%$	$I_{\text{отн}}, \%$	$C_i$	$I_{\text{отн}}, \%$	$C_i$
110	100	52	0,041	83	0,051
101	80	100	0,075	100	0,083
200	25	22	0,053	20	0,053
111	6	8	0,08	7	0,077
211	65	70	0,065	94	0,1
220	18	17	0,057	21	0,077
002	8	25	0,19	16	0,132
310	14	26	0,112	19	0,09
112	18	33	0,11	31	0,114
301	16	25	0,09	28	0,116
202	8	18	0,135	13	0,108

Это свидетельствует о структурных изменениях поверхности мишени, произошедших в результате более интенсивного ее распыления. Так, повышение температуры мишени в зоне распыления под действием бомбардирующих ее высокоэнергетических ионов аргона и кислорода могло стимулировать спекание частиц диоксида олова, что привело к наблюдаемому экспериментально снижению степени преимущественно ориентации  $[002]$ . Кроме того при этом возможно увеличение плотности мишени. Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У, подтвердили эти предположение, показав наличие тонкого спеченного слоя на поверхности образца  $T_2$  (рис. 3,б).



а



б

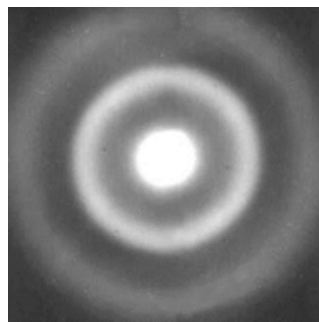
Рисунок 3. РЭМ-изображения поверхности мишеней из спрессованного порошка диоксида олова после их длительного распыления при  $P_m < 5\text{Вт}$  (а) и  $P_m = 30\text{Вт}$  (б).

Обращает на себя внимание также то, что наибольший рост текстурного коэффициента  $C_i$  наблюдался для плоскостей типа (211), что может быть обусловлено наложением линии, соответствующей плоскостям типа (112) фазы  $\text{SnO}$  (JCPDS6-0395), на линию (211)

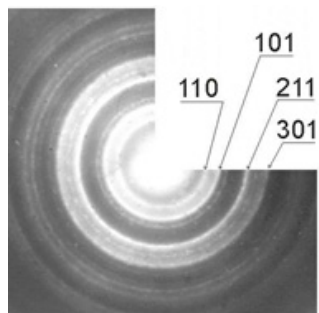


фазы  $\text{SnO}_2$ . Таким образом, повышение мощности магнетрона способно также приводить к частичному распаду диоксида олова с образованием монооксида. В результате элементный состав поверхностного слоя мишени изменяется. Это является фактором снижающим воспроизводимость электрических свойств пленок оксида олова. Вполне очевидно что интенсивность этого процесса снижается с ростом концентрации кислорода в составе, что приводит к наблюдаемому экспериментально росту воспроизводимости.

Наличие максимума на зависимости  $\Delta G_{\text{макс}}/G_{\text{ср}}$  от  $C_{\text{O}_2}$  для пленок оксида олова толщиной 50 нм связан с их структурными особенностями. При магнетронном осаждении пленок  $\text{SnO}_2$  на подложку из ситалла при непрерывно проводившемся контроле их проводимости нами было обнаружено явление резкого увеличения  $G$  (в несколько раз) при достижении пленкой некоторой критической толщины  $h_{\text{кр}}$ . Электронно-микроскопические исследования пленок различной толщины, выращенных на монокристалле  $\text{NaCl}$  и отделенных от подложки, показали, что пленки с толщинами  $h < h_{\text{кр}}$  являются аморфными, тогда как пленки с толщинами  $h > h_{\text{кр}}$ , содержат как аморфную, так и кристаллическую фазы (рис. 4).



а)



б)

Рисунок 4. Дифракция электронов для пленочных образцов диоксида олова с толщиной меньшей (а) и большей (б)  $h_{\text{кр}}$ .

Таким образом в пленках оксида олова проявляется размерный эффект кристаллизации [11], состоящий в том, что при достижении толщины  $h_{\text{кр}}$  в аморфных слоях происходит фазовая релаксация, выражающаяся в их частичной кристаллизации. Было установлено (см., рис. 5), что с ростом концентрации кислорода критическая толщина увеличивается, а при увеличении температуры осаждения уменьшается. Таким образом, наличие максимума на зависимости  $\Delta G_{\text{макс}}/G_{\text{ср}}$  от  $C_{\text{O}_2}$ , которое наблюдается при концентрации кислорода в составе газовой смеси на уровне 30%, связано с тем, что для данной концентрации кислорода толщина пленок оксида олова находится вблизи критической толщины для которой характерно явление взрывной частичной кристаллизации, инициированное размерным фактором и включающее в себя элемент случайности. Это и обуславливает увеличение невоспроизводимости электрических свойств пленок диоксида олова. С ростом концентрации кислорода критическая толщина возрастает и явление частичной кристаллизации не наблюдается. С уменьшением мощности магнетрона время конденсации пленок увеличивается и процессы кристаллизации успевают пройти в течении осаждения пленок, что приводит к зафиксированному экспериментально отсутствию экстремума при снижении мощности.

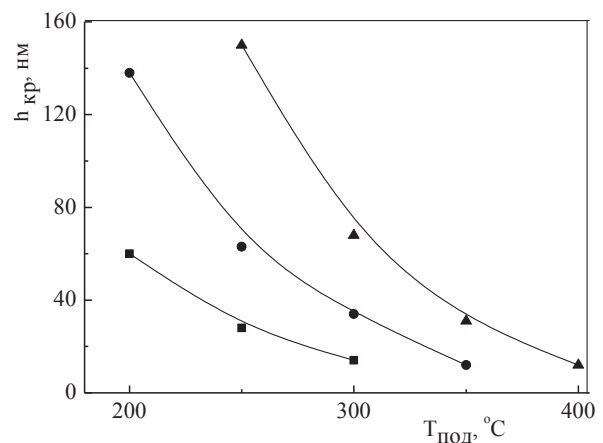


Рисунок 5. Зависимость критической толщины пленок  $h_{\text{кр}}$  от температуры подложки  $T_{\text{sub}}$  для различных значений концентраций кислорода ( $C_{\text{O}_2}$ ) в распыляющем газе  $C_{\text{O}_2}=20\%$  (■);  $C_{\text{O}_2}=50\%$  (●);  $C_{\text{O}_2}=100\%$  (▲).

## ВЫВОДЫ

Показано, что невоспроизводимость электрических свойств пленок оксида олова, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе, толщиной 300 нм обусловлена изменением состояния поверхности мишени по мере ее распыления.

Рост мощности магнетрона, в результате энергетического воздействия, приводит к изменению степени преимущественной ориентации поверхностного слоя, обуславливает формирование низших субоксидов олова и увеличивает плотность распыляемого материала. Установлено, что увеличение концентрации кислорода в составе распыляющего газа нивелирует негативное влияние на мишень магнетронного распыления за счет восстановления диоксида олова и снижения скорости распыления мишени ввиду меньшей массы ионов кислорода по сравнению с ионами аргона.

Для пленок оксида олова толщиной на уровне 50 нм воспроизводимость электрических свойств, наряду с описанным выше физическим механизмом определяется критической толщиной кристаллизации, при которой происходит фазовая релаксация слоев, выражающаяся в их частичной кристаллизации. Было установлено, что с ростом концентрации кислорода критическая толщина увеличивается, а при увеличении температуры осаждения – уменьшается. Экспериментально показано, что повышение воспроизводимости электрических свойств пленок оксида олова необходимо снижение электрической мощности магнетрона до 10 Вт и увеличение содержания кислорода в распыляющем газе до 50%. При этом оптимальная температура осаждения составляет 250°C.

## Список использованной литературы

- [1] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering // John Wiley&Sons 370 p. (2003).
- [2] T.J.Coutts, X.Wu, P.Sheldon, D.H. Rose. Development high-performance transparent conducting oxides and their impaction

on the performance CdS/CdTe solar cells // Proceeding of the 2<sup>nd</sup> Word Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion.- Vienna (Austrian). pp 720- 724,(1999).

- [3] X.Wu. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells // Solar Energy, 96, pp. 803-814, (2004).
- [4] M.Hadrich, C.Heisler, U.Reislohner, C.Kraft, H. Metzner. Back contact formation in thin cadmium telluride solar cells // Thin Solid Films, 519(21) 31, pp. 7156-7159(2011).
- [5] L.A. Kosyachenko, E.V.Grushko, X.Mathew Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells, 96, pp. 231-237, (2012).
- [6] N. Yamazoe. Toward innovations of gas sensor technology // Sensors and Actuators, vol. B (108), pp. 2–14 (2005).
- [7] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang and H. Ning. A survey on gas sensing technology // Sensors, 12, pp. 9635-9665 (2012).
- [8] A. F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, and M.T. Bhatti. Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films // Applied Surface Science, 255, pp. 8562–8565 (2009).
- [9] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A. Abdul Aziz. Sensing mechanism of hydrogen gas sensor based on RF-sputtered ZnO thin films // International journal of hydrogen energy, 35, pp. 4428-4434 (2010).
- [10] A.S. Reddy, N.M. Figueiredo and A. Cavaleiro. Nanocrystalline Au:Ag:SnO<sub>2</sub> films prepared by pulsed magnetron sputtering // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74, pp. 825–829 (2013).
- [11] L.S.Palatnik, M.J. Fuchs, and V.M. Kosevich, The Mechanism of Formation and Substructure of Condensed Films Nauka, M. 340 s (1972).

Стаття надійшла до редакції 13.08.14